

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05080012  
PUBLICATION DATE : 30-03-93

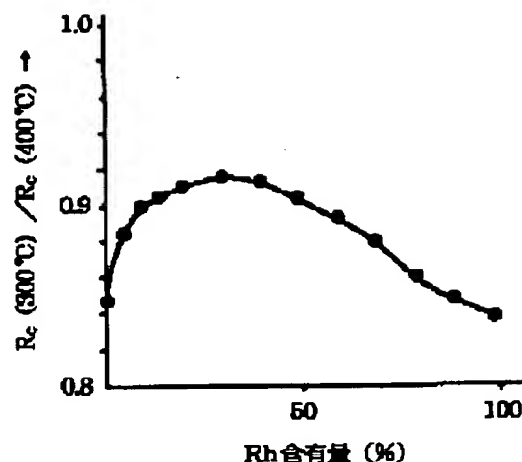
APPLICATION DATE : 16-01-92  
APPLICATION NUMBER : 04024382

APPLICANT : NEW COSMOS ELECTRIC CORP;

INVENTOR : KAINO HIROSHI;

INT.CL. : G01N 27/12

TITLE : SEMICONDUCTOR GAS DETECTION  
ELEMENT



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a semiconductor gas detection element using a Pt alloy wire whose detection sensitivity is increased without changing corrosion resistance greatly as compared with a Pt wire.

CONSTITUTION: In a gas-detection element where a single metal wire coil is enclosed by a gas-sensitive semiconductor sintered body for forming a bead shape and the metal wire coil is used as electrodes for heating and detecting change in an electrical resistance. the metal wire coil is constituted of a Pt alloy wire which contains Rh, Ir, and Ni within a range of 5-30%. A specific resistance can be increased as compared with the metal wire coil of the Pt wire single body, thus enabling a gas-detection sensitivity to be improved.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-80012

(43) 公開日 平成5年(1993)3月30日

(51) Int.Cl.<sup>3</sup>

G 0 1 N 27/12

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 7363-2 J

審査請求 有 発明の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-24382

(22) 出願日 昭和59年(1984)3月13日  
手続補正書提出の日

(71) 出願人 000190301

新コスモス電機株式会社

大阪府大阪市淀川区三津屋中2丁目5番4号

(72) 発明者 只野 洋

大阪府大阪市淀川区三津屋中2丁目5番4号

新コスモス電機株式会社内

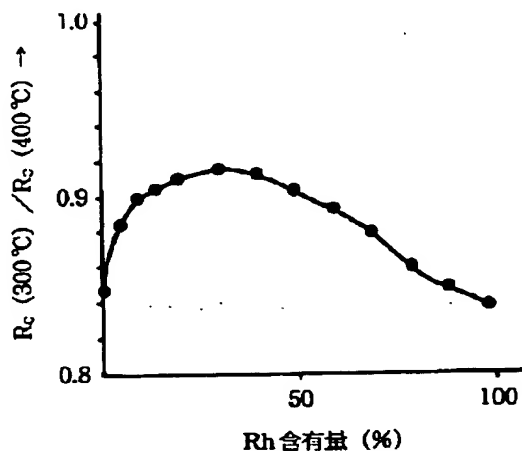
(74) 代理人 弁理士 小林 将高

(54) 【発明の名称】 半導体ガス検出素子

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 Pt線に比べて耐食性などを余り変えずに検出感度が大きくなるPt合金線を用いた半導体ガス検出素子を提供する。

【構成】 単一の金属線コイルをガス感応半導体の焼結体で包み込んでビード状とし、金属線コイルを加熱用と電気抵抗値変化検出用電極としたガス検出素子において、金属線コイルをRh, Ir, Niを5~30%の範囲で含有したPt合金線で構成し、Pt線単体の金属線コイルに比べ比抵抗を大きくとれ、ガス検出感度を向上させた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 単一の金属線コイルをガス感応半導体の焼結体で包み込んでビード状とした構造を有し、かつ前記金属線コイルを加熱用ヒータ兼電気抵抗値変化検出用電極として用いるガス検出素子において、前記金属線コイルを、Rh, Ir, Niを5～30%の範囲で含有したPt合金線で構成したことを特徴とする半導体ガス検出素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、SnO<sub>2</sub>やZnOなどを主成分とするガス感応半導体の焼結体で、単一の金属線コイルを包み込んでビード状にし、前記金属線コイルを加熱用ヒータ兼焼結体の電気抵抗値変化検出用電極として用いる半導体ガス検出素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ガス感応半導体は、被検ガス雰囲気中におかれると、電気抵抗値変化（多くの場合減少）をひき起す。その際、ガス吸脱着速度や抵抗値変化を実用的な大きさで行わせるために、通常は室温よりもかなり高温（300℃以上の場合が多い）で用いる。したがって、半導体を用いた実用的なガス検出素子は、半導体を高温にするための何らかの加熱手段を備えている。

$$R = \left( \frac{1}{R_C} + \frac{1}{R_S} \right)^{-1} \dots\dots (1)$$

となる。これを図示すると、図5のようになる。被検ガスの存在は、被検ガスによる焼結体2の抵抗値R<sub>c</sub>の変化が第(1)式に従うセンサ抵抗値Rの変化として検出される。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 上述のようなヒータ兼電極としての金属線コイル1に用いられる線材としては、耐熱性、耐食性および焼結体2との電気的接触が良好であるなどの点から、従来はPt線が用いられている。しかし、Pt線は比抵抗が十分に大きくなく、そのため検出感度が不十分であるという問題点があった。

【0010】 本発明は、Pt線と比べて耐食性などを余り変えずに検出感度が大きく出来るPt合金線を用いた半導体ガス検出素子を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る半導体ガス検出素子は、単一の金属線コイルをガス感応半導体の焼結体で包み込んでビード状とした構造を有し、かつ金属線コイルを加熱用ヒータ兼電気抵抗値変化検出用電極として用いるガス検出素子において、金属線コイルを、Rh, Ir, Niを5～30%の範囲で含有したPt合金線で構成したものである。

## 【0012】

【作用】 本発明においては、金属線コイルとしてRh,

\* 【0003】 さらに、当然のことながら、半導体の抵抗値変化を検出するために何らかの電極を備えているのはいうまでもない。このように、半導体式ガス検出素子は、一般に加熱用ヒータと抵抗変化検出用電極を共に具備している。

【0004】 このような二つの機能を単一の金属線コイルで行わせる半導体ガス検出素子として、図4に示すタイプのものがある。

【0005】 図4において、1は金属線コイル、2はガス感応半導体の焼結体、3は金属ピンである。以下、この半導体ガス検出素子の動作について説明する。

【0006】 半導体ガス検出素子の加熱は、金属線コイル1に適当な電流を流すことによってなされる。また、焼結体2の抵抗値変化は、金属線コイル1の両端の抵抗値、すなわち金属線コイル1と焼結体2の組み合わせた合成的な抵抗値の変化として検出される。以下、この合成的な抵抗値をセンサ抵抗値Rと呼ぶことにする。

【0007】 今、金属線コイル1のみの抵抗値をR<sub>s</sub>、焼結体2の部分を実効的に金属線コイル1の抵抗値R<sub>c</sub>の並列抵抗とみなしたときの抵抗値をR<sub>s</sub>とすれば、センサ抵抗値Rは、

## 【0008】

## 【数1】

Ir, Niの含有量が5～30%であるPt合金線を用いたので、Pt線単体に比べて耐食性などを余り変えずに比抵抗を大きくとれ、ガス検出感度が向上する。

## 【0013】

【実施例】 本発明の半導体ガス検出素子は、金属線コイルにRh, Ir, Niの含有量が5～30%であるPt合金線を用いたものである。以下、金属線材の比抵抗と抵抗温度係数に分けて本発明の実施例を説明する。

## 【0014】 (a) 金属線材の比抵抗

被検ガスによるR<sub>c</sub>の変化をセンサ抵抗値Rの変化として、できるだけ大きく取り出すためには、R<sub>s</sub>はR<sub>c</sub>に比べて小さいほうが望ましい。しかし、焼結体2の抵抗値を小さくすることはあまり容易ではないため、R<sub>c</sub>とR<sub>s</sub>の兼ね合いを適当にするには、R<sub>c</sub>をできるだけ大きくする必要がある。そのために、金属線コイル1の線径を細くしたり巻数を多くすればよいが、それには限度がある。

【0015】 そこで、本発明では純Pt線の代わりに、例えばRhを含むPt合金線を用いれば、図1にあるように、400℃では線材の比抵抗ρ<sub>c</sub> (400℃)はRh含有量が5～30%では純Ptの25%以上、10～20%では40%近く増加することが分る。したがって、適当なRh含有量のPt-Rh合金線を用いれば、被検ガスの存在をセンサ出力として、より効率よく取り

出す利点を有する。

【0016】上記はPt-Pb合金線の場合であったが、この他、Pt-Ir、Pt-Niなどの合金線を用いることもできる。下記表1にこの発明で用いるPt合\*

\*金線の20℃での比抵抗 $\rho_c$  (20℃)をまとめて示す。

【0017】

【表1】

	5	10	20	30	40	加工限界
Pt-Rhx	16	19	21	19	17	30%
Pt-Irx	18	25	31	36	37	30%
Pt-Nix	23	31	40	43	39	

( $10^{-9} \Omega \text{cm}$ )

(b) 金属線材の抵抗温度係数

センサ抵抗値Rの変化を一般にガス検出素子に定電圧をかけて、または定電流を流して検出する場合、センサ抵抗値Rの変化に対応して、ガス検出素子における消費電力が変化してガス検出素子の温度の変化を引き起す。この温度変化を押さえるため、消費電力変化を小さくするには、 $R_c$ に比べて $R_c$ を小さくすればよいが、あまり小さくすると先の考察で明らかのように被検ガスによる $R_c$ 変化に基づくRの変化が小さくなるため、いわゆるガス検出素子の感度が低くなってしまふ。したがって、 $R_c$ は単純に小さくするわけにはいかない。また、 $R_c$ が適当に大きいときは、 $R_c$ の抵抗温度係数が大きければ大きい程、ガス検出素子の消費電力の大きさに影響を与える。したがって、金属線コイル1には小さな温度係数を持つ線材を用いるのが望ましい。

【0018】ところが、Ptの抵抗温度係数は、ニクロム線などの発熱線に比べると非常に大きい(ニクロム線などの卑金属線は耐食性などの点で使えない)。そこで、耐食性などをあまり変えずに、抵抗温度係数 $\alpha$ を小さくするため、合金線コイルの線材として、例えばRhを含有するPt-Pb合金線を用いることが有効である。

【0019】図2にあるように、Ptに対するPbの含※

	5	10	20	30	40	最小になる%値 (その時の $\alpha$ )
Pt-Rhx	26	17	14	13	13	~30% (~13)
Pt-Irx	15	13	08	-	07	~50% (~02)
Pt-Nix	24	14	08	10	-	~25% (~07)

( $\times 10^{-4} / ^\circ \text{C}$ )

前記(1)、(2)に述べた利点およびRh含有量が30%を超えた場合に加工性が悪くなる点から考えて、Rh含有量の実用的な範囲としては5~30%と思われる。また、Pt-Ir、Pt-Niを5~30%含有させたPt合金線でもほぼ同様の効果が得られた。

【0022】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明は単一の金属線コイルをガス感応半導体の焼結体に包み込ん

※有量の増加とともに、抵抗温度係数 $\alpha$  (0~100℃)は最初減少し、再び増加する。含有量5~70%で、 $\alpha$ の値は純Pt線の55%程度であり、含有量10~60%では純Pt線の50%以下となる。もし、ガス検出素子の温度が400℃で用いられていて、被検ガスによって100℃低下したとすると(すなわち300℃になったとすると)、金属線コイル1の抵抗値 $R_c$ は、図3にあるように減少する(図には $R_c$  (300℃)/ $R_c$  (400℃)で表した)。Pt線なら15.4%の減少であるが、Rh含有量が5~65%のPt-Pb線では11.5%程度であり、含有量10~15%では、ほぼ10%以内におさえられている。したがって、適当なRh含有量のPt-Rh線を用いれば、被検ガスの存在によるガス検出素子の温度の変化を抑えることができる。なお、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ などの適当な酸化物が少量(例えば0.1%)分散添加されたものにおいても、合金にしたことの効果は同等である。

【0020】上記はPt-Rh合金線の場合であったが、この他、Pt-Ir、Pt-Niなどの合金線を用いることもできる。下記表2に、この発明で用いるPt合金線の抵抗温度係数 $\alpha$ をまとめて示す。

【0021】

【表2】

で、ビード状とした構造の半導体ガス検出素子において、加熱用ヒータ兼電極として純Pt線を用いる代わりに、Rh、Ir、Niのいずれか1つを5~30%含有するPt合金線を用いたので、金属線コイルの耐熱性、耐食性などはあまり変えずに、①被検ガスの存在をセンサ出力としてより敏感に取り出すことができる利点と、②ガス雰囲気でのガス検出素子の消費電力の変化を抑制できる利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を説明するためのPtに対するRh含有量と比抵抗との関係を示す図である。

【図2】Rhの含有量と抵抗温度係数 $\alpha$ の関係を示す特性図である。

【図3】Rh含有量と金属線コイルの抵抗値の300℃と400℃における比との関係を示す図である。

【図4】従来の半導体ガス検出素子の一例を示す要部の

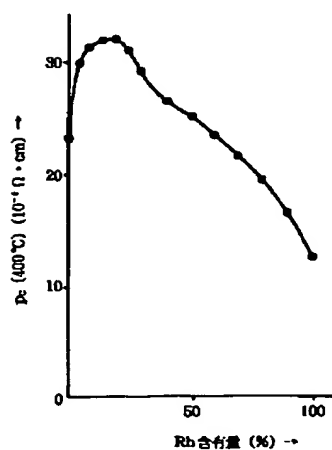
構成略図である。

【図5】図4の等価回路図である。

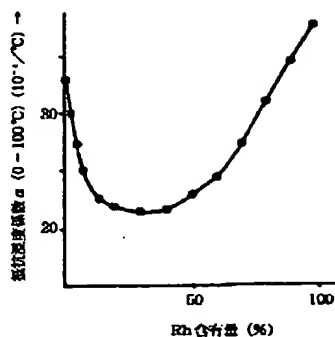
【符号の説明】

- 1 金属線コイル
- 2 焼結体
- 3 金属ピン

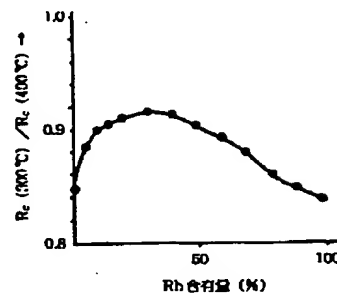
【図1】



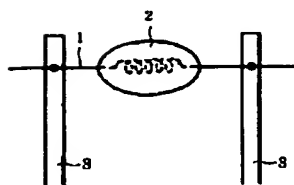
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

